

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-338633
(P2002-338633A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002. 11. 27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 F 222/06		C 0 8 F 222/06	2 H 0 2 5
220/10		220/10	4 J 1 0 0
222/10		222/10	
222/40		222/40	
232/08		232/08	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-150535(P2001-150535)

(22) 出願日 平成13年5月21日 (2001. 5. 21)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 西 恒寛

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72) 発明者 小林 知洋

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(74) 代理人 100079304

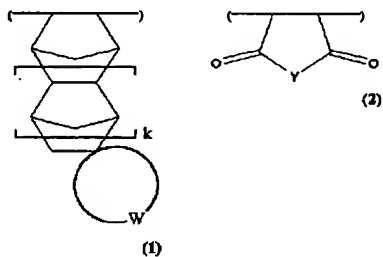
弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子化合物、レジスト材料、及びパターン形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【解決手段】 下記一般式(1)及び(2)で示される繰り返し単位と、酸性条件下で分解してカルボン酸を発生する単位を1種又は複数種含有することを特徴とする重量平均分子量1,000~500,000の高分子化合物。



(式中、Wは炭素数2~15の2価の基を示し、結合する炭素原子とともに5員環又は6員環の環状エーテル、環状ケトン、ラクトン、環状カーボネート、環状酸無水物又は環状イミドのいずれかを形成する。Yは-O-又は-(NR')-を示し、R'は水素原子又は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。

kは0又は1である。)

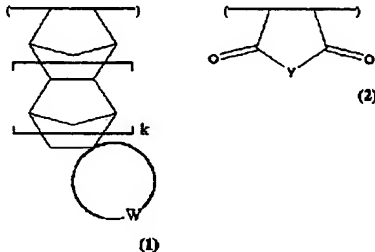
【効果】 高エネルギー線に感応し、感度、解像性、エッチング耐性に優れているため、電子線や遠紫外線による微細加工に有用である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)及び(2)で示される繰り返し単位と、酸性条件下で分解してカルボン酸を発生する単位を1種又は複数種含有することを特徴とする重量平均分子量1,000～500,000の高分子化合物。

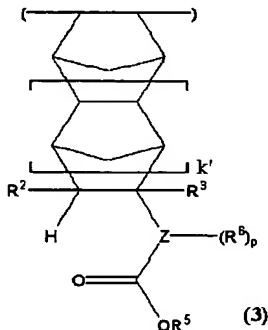
【化1】



(式中、Wは炭素数2～15の2価の基を示し、結合する炭素原子とともに5員環又は6員環の環状エーテル、環状ケトン、ラクトン、環状カーボネート、環状酸無水物又は環状イミドのいずれかを形成する。Yは-O-又は-(NR¹)-を示し、R¹は水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。kは0又は1である。)

【請求項2】 酸性条件下で分解してカルボン酸を発生する単位の少なくとも1種が下記一般式(3)で示される繰り返し単位であることを特徴とする請求項1記載の高分子化合物。

【化2】



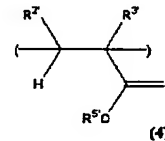
(式中、R²は水素原子、メチル基又はCH₂CO₂R⁴を示す。R³は水素原子、メチル基又はCO₂R⁴を示す。R⁴はR²とR³で共通しても異なってもよい炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R⁵は酸不安定基を示す。R⁶はハロゲン原子、水酸基、炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルコキシ基、アシルオキシ基又はアルキルスルフォニルオキシ基、又は炭素数2～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルコキシカルボニルオキシ基又はアルコキシアルコキシ基を示し、構成炭素原子上の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子に置換されていてもよい。Zは単結合又は炭素数1～5の直鎖状、分岐状又は環状の(p +

2

2) 価の炭化水素基を示し、炭化水素基である場合には、1個以上のメチレン基が酸素原子に置換されて鎖状又は環状のエーテルを形成してもよく、同一炭素上の2個の水素原子が酸素原子に置換されてケトンを形成してもよい。k'は0又は1である。pは0、1又は2である。)

【請求項3】 酸性条件下で分解してカルボン酸を発生する単位の少なくとも1種が下記一般式(4)で示される繰り返し単位であることを特徴とする請求項1記載の高分子化合物。

【化3】



(式中、R²は水素原子、メチル基又はCH₂CO₂R⁴を示す。R³は水素原子、メチル基又はCO₂R⁴を示す。R⁴はR²とR³で共通しても異なってもよい炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R⁵は酸不安定基を示す。)

【請求項4】 請求項1乃至3のいずれか1項に記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【請求項5】 請求項4に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後フォトリソグラフィを介して高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、(1)特定の繰り返し単位を含有する高分子化合物、(2)この高分子化合物をベース樹脂として含有するレジスト材料、及び(3)このレジスト材料を用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められているなか、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィーが有望視されている。中でもKrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光を光源としたフォトリソグラフィーは、0.3μm以下の超微細加工に不可欠な技術としてその実現が切望されている。

【0003】KrFエキシマレーザー用レジスト材料では、実用可能レベルの透明性とエッチング耐性を併せ持つポリヒドロキシスチレンが事実上の標準ベース樹脂となっている。ArFエキシマレーザー用レジスト材料では、ポリアクリル酸又はポリメタクリル酸の誘導体や脂肪族環状化合物を主鎖に含有する高分子化合物等の材料が検討されているが、いずれのものについても長所と短

所があり、未だ標準ベース樹脂が定まっていないのが現状である。

【0004】即ち、ポリアクリル酸又はポリメタクリル酸の誘導体を用いたレジスト材料の場合、酸分解性基の反応性が高い、基板密着性に優れる等の利点があり、感度と解像性については比較的良好な結果が得られるものの、樹脂の主鎖が軟弱なためにエッチング耐性が極めて低く、実用的でない。一方、脂肪族環状化合物を主鎖に含有する高分子化合物を用いたレジスト材料の場合、樹脂の主鎖が十分剛直なためにエッチング耐性は実用レベルにあるものの、酸分解性保護基の反応性が（メタ）アクリル系のものに比べて大きく劣るために低感度及び低解像性であり、やはり好適でない。

【0005】また、（メタ）アクリル系樹脂、脂環主鎖系樹脂の違いにかかわらず、転写されるパターンの密な領域と粗い領域においてそれぞれ所望のパターンを同一の露光量で得ることができない、即ち、疎密依存性が大きいという共通の問題がある。具体的には、例えばライン・アンド・スペースを形成する場合、密集線を寸法制御よく解像する露光量で孤立線を形成した場合、所望の寸法よりも細い線幅で仕上がってしまうのである。この現象は、露光により発生した酸の拡散距離が長いために起こると考えられる。発生酸の拡散は系内の疎水性を高めると助長される傾向にあるが、（メタ）アクリル系樹脂、脂環主鎖系樹脂ともにエッチング耐性を向上させるためにかなり炭素密度を高めてきており、結果としてより発生酸の拡散を促し、疎密依存性を大きくしてしまっているのである。実際にA r Fエキシマレーザーが用いられる極めて微細なパターンサイズでは、疎密依存性の大きいレジスト材料では孤立線が消失してしまい、実用に耐えない。パターンルールのより一層の微細化が求められる中、感度、解像性、エッチング耐性において優れた性能を発揮することに加え、更に疎密依存性の小さいレジスト材料が必要とされているのである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、（１）反応性、剛直性及び基板密着性に優れ、かつ露光により発生する酸の拡散を制御できる高分子化合物、（２）該高分子化合物をベース樹脂とし、従来品を大きく上回る解像性及びエッチング耐性を有し、加えて疎密依存性の小さいレジスト材料、及び（３）該レジスト材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0007】

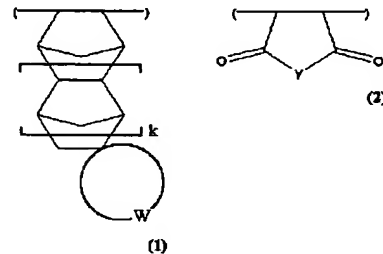
【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、後述する方法によって得られる下記一般式（１）及び（２）で示される繰り返し単位と酸性条件下で分解してカルボン酸を発生する単位を１種又は複数種含有する重量平均分子量１、０００～５００、０００の新規高分

子化合物が反応性、剛直性及び基板密着性に優れること、この高分子化合物をベース樹脂として用いたレジスト材料が高解像性及び高エッチング耐性を有し、また疎密依存性に優れること、そしてこのレジスト材料が精密な微細加工に極めて有効であることを知見した。

【0008】即ち、本発明は下記の高分子化合物を提供する。

【１】下記一般式（１）及び（２）で示される繰り返し単位と、酸性条件下で分解してカルボン酸を発生する単位を１種又は複数種含有することを特徴とする重量平均分子量１、０００～５００、０００の高分子化合物。

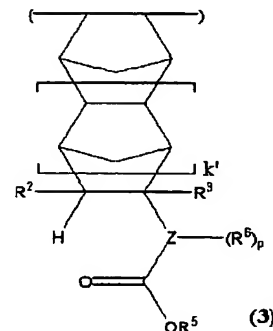
【化４】



（式中、Wは炭素数２～１５の２価の基を示し、結合する炭素原子とともに５員環又は６員環の環状エーテル、環状ケトン、ラクトン、環状カーボネート、環状酸無水物又は環状イミドのいずれかを形成する。Yは－O－又は－(NR¹)－を示し、R¹は水素原子又は炭素数１～１５の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。kは０又は１である。）

【１１】酸性条件下で分解してカルボン酸を発生する単位の少なくとも１種が下記一般式（３）で示される繰り返し単位であることを特徴とする【１】に記載の高分子化合物。

【化５】

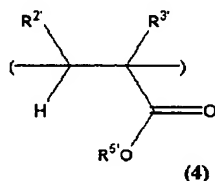


（式中、R²は水素原子、メチル基又はCH₂CO₂R⁴を示す。R³は水素原子、メチル基又はCO₂R⁴を示す。R⁴はR²とR³で共通しても異なってもよい炭素数１～１５の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R⁵は酸不安定基を示す。R⁶はハロゲン原子、水酸基、炭素数１～１５の直鎖状、分岐状又は環状のアルコキシ基、アシルオキシ基又はアルキルスルフォニル

オキシ基、又は炭素数2～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルコキシカルボニルオキシ基又はアルコキシアルコキシ基を示し、構成炭素原子上の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子に置換されていてもよい。Zは単結合又は炭素数1～5の直鎖状、分岐状又は環状の(p+2)価の炭化水素基を示し、炭化水素基である場合には、1個以上のメチレン基が酸素原子に置換されて鎖状又は環状のエーテルを形成してもよく、同一炭素上の2個の水素原子が酸素原子に置換されてケトン形成してもよい。k'は0又は1である。pは0、1又は2である。)

【111】酸性条件下で分解してカルボン酸を発生する単位の少なくとも1種が下記一般式(4)で示される繰り返し単位であることを特徴とする【1】に記載の高分子化合物。

【化6】



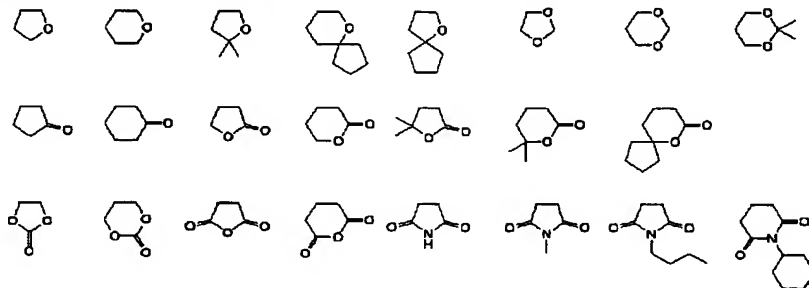
(式中、R^{2'}は水素原子、メチル基又はCH₂CO₂R^{4'}を示す。R^{3'}は水素原子、メチル基又はCO₂R^{4'}を示す。R^{4'}はR^{2'}とR^{3'}で共通しても異なってもよい炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R^{5'}は酸不安定基を示す。)

また、本発明は下記のレジスト材料を提供する。

【IV】【1】乃至【111】のいずれか1項に記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。更に、本発明は下記のパターン形成方法を提供する。

【V】【IV】に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後フォトリソグラフィを介して高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【0009】上記一般式(1)で示される繰り返し単位*



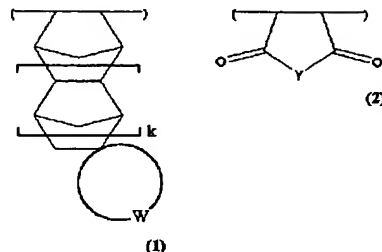
【0014】Yは-O-又は-(NR¹)-を示し、R¹は水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、se

*を含有する高分子化合物は、架橋を持つ脂環を主鎖に含有しているために高い剛直性を有するとともに、環状の極性構造、具体的には環状エーテル、環状ケトン、ラクトン、環状カーボネート、環状酸無水物又は環状イミドを有するため、基板密着性にも優れる。また、これら環状の極性構造は脂環に直結するスピロ環の形で導入されており、アルキレンやエステル結合等のスペーサーを介して導入されたものよりも総体での疎水性が低く、酸の拡散を抑制する能力が極めて高い。従って、この高分子化合物をベース樹脂としたレジスト材料は、感度、解像性及びエッチング耐性のすべてにおいて優れた性能を有し、更に疎密依存性も低く抑えられており、微細パターンの形成に極めて有用なものとなるのである。

【0010】以下、本発明につき更に詳細に説明する。本発明の新規高分子化合物は、下記一般式(1)及び(2)で示される繰り返し単位と、酸性条件下で分解してカルボン酸を発生する単位を1種又は複数種含有することを特徴とする重量平均分子量1,000～500,000のものである。

20 【0011】

【化7】



【0012】ここで、Wは炭素数2～15の2価の基を示し、結合する炭素原子とともに5員環又は6員環の環状エーテル、環状ケトン、ラクトン、環状カーボネート、環状酸無水物又は環状イミドのいずれかを形成し、形成する環状構造として具体的には下記式のものが例示できる。

【0013】

【化8】

c-ブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、エチルシクロペンチル基、ブチルシクロペンチル基、エチルシクロヘキシル基、ブチル

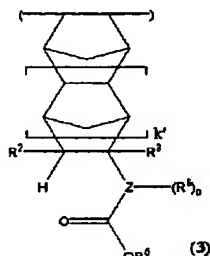
シクロヘキシル基、アダマンチル基、エチルアダマンチル基、ブチルアダマンチル基等を例示できる。kは0又は1である。

【0015】また、本発明の高分子化合物は、より具体的には次の2種類のものとすることができる。

(1) 酸性条件下で分解してカルボン酸を発生する単位の少なくとも1種が下記一般式(3)で示される繰り返し単位であることを特徴とする上記の高分子化合物。

【0016】

【化9】

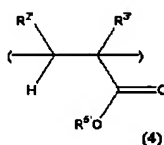


(式中、 R^2 は水素原子、メチル基又は CH_2CO_2 R^4 を示す。 R^3 は水素原子、メチル基又は CO_2 R^4 を示す。 R^4 は R^2 と R^3 で共通しても異なってもよい炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^5 は酸不安定基を示す。 R^6 はハロゲン原子、水酸基、炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルコキシ基、アシルオキシ基又はアルキルスルフォニルオキシ基、又は炭素数2～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルコキシカルボニルオキシ基又はアルコキシアルコキシ基を示し、構成炭素原子上の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子に置換されていてもよい。Zは単結合又は炭素数1～5の直鎖状、分岐状又は環状の(p+2)価の炭化水素基を示し、炭化水素基である場合には、1個以上のメチレン基が酸素原子に置換されて鎖状又は環状のエーテルを形成してもよく、同一炭素上の2個の水素原子が酸素原子に置換されてケトン形成してもよい。k'は0又は1である。pは0、1又は2である。)

(2) 酸性条件下で分解してカルボン酸を発生する単位の少なくとも1種が下記一般式(4)で示される繰り返し単位であることを特徴とする上記の高分子化合物。

【0017】

【化10】

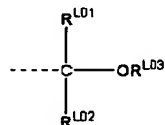


(式中、 R^2 は水素原子、メチル基又は CH_2CO_2 R^4 を示す。 R^3 は水素原子、メチル基又は CO_2 R^4 を示す。 R^4 は R^2 と R^3 で共通しても異なってもよい炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状

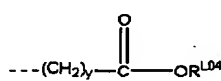
のアルキル基を示す。 R^5 は酸不安定基を示す。)

【0018】ここで、 R^2 は水素原子、メチル基又は CH_2CO_2 R^4 を示す。 R^3 は水素原子、メチル基又は CH_2CO_2 R^4 を示す。 R^4 、 R^4 の具体例については後述する。 R^3 は水素原子、メチル基又は CO_2 R^4 を示す。 R^3 は水素原子、メチル基又は CO_2 R^4 を示す。 R^4 、 R^4 は R^2 と R^3 、 R^2 と R^3 で共通しても異なってもよい炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、エチルシクロペンチル基、ブチルシクロペンチル基、エチルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、アダマンチル基、エチルアダマンチル基、ブチルアダマンチル基等を例示できる。 R^5 、 R^5 は酸不安定基を示し、その具体例については後述する。 R^6 はハロゲン原子、水酸基、炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルコキシ基、アシルオキシ基又はアルキルスルフォニルオキシ基、又は炭素数2～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルコキシカルボニルオキシ基又はアルコキシアルコキシ基を示し、構成炭素原子上の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子に置換されていてもよく、具体的にはフッ素、塩素、臭素、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、tert-アミロキシ基、n-ペントキシ基、n-ヘキシルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、エチルシクロペンチルオキシ基、ブチルシクロペンチルオキシ基、エチルシクロヘキシルオキシ基、ブチルシクロヘキシルオキシ基、アダマンチルオキシ基、エチルアダマンチルオキシ基、ブチルアダマンチルオキシ基、フォルミルオキシ基、アセトキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ビバロイルオキシ基、メタンスルフォニルオキシ基、エタンスルフォニルオキシ基、n-ブタンスルフォニルオキシ基、トリフルオロアセトキシ基、トリクロロアセトキシ基、3,3,3-トリフルオロエチルカルボニルオキシ基、メトキシメトキシ基、1-エトキシエトキシ基、1-エトキシプロポキシ基、1-tert-ブトキシエトキシ基、1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、2-テトラヒドロフランニルオキシ基、2-テトラヒドロピランニルオキシ基、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基等を例示できる。Zは単結合又は炭素数1～5の直鎖状、分岐状又は環状の(p+2)価の炭化水素基を示し、炭化水素基である場合には、1個以上のメチレン基が酸素原子に置換されて鎖状又は環状のエーテルを形成してもよく、同一炭素上の2個の水素原子が酸素原子に置換されてケトン形成してもよく、例えば

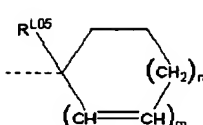
p = 0の場合には、具体的にはメチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、1, 2-プロパンジイル、1, 3-ブタンジイル、1-オキソ-2-オキサプロパン-1, 3-ジイル、3-メチル-1-オキソ-2-オキサブタン-1, 4-ジイル等を例示でき、p = 0以外の場合には、上記具体例からp個の水素原子を除いた(p + 2)価の基等を例示できる。
【0019】R^{L0}、R^{L0}の酸不安定基としては、種々*



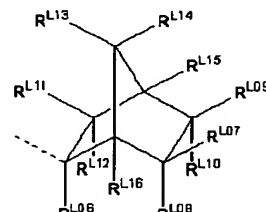
(L1)



(L2)



(L3)

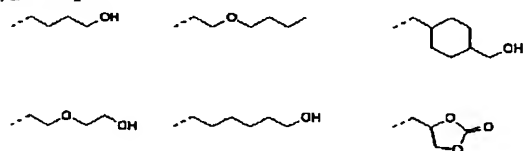


(L4)

【0021】ここで、鎖線は結合手を示す(以下、同様)。式中、R^{L01}、R^{L02}は水素原子又は炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基等が例示できる。R^{L03}は炭素数1~18、好ましくは1~10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

【0022】

【化12】



【0023】R^{L01}とR^{L02}、R^{L01}とR^{L03}、R^{L02}とR^{L03}とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR^{L01}、R^{L02}、R^{L03}はそれぞれ炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

【0024】R^{L04}は炭素数4~20、好ましくは4~15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基又は上記一般式(L1)で示される基を示し、三級アルキル基としては、具体的にはtert-ブチル基、tert-アミル基、1, 1-ジエチルプロピル基、2-シクロペンチルプロパン-2-イル基、2-シクロヘキシルプロパン-2-イル基、2-(ビシク

*用いることができるが、具体的には下記一般式(L1)~(L4)で示される基、炭素数4~20、好ましくは4~15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基等を挙げることができる。

【0020】

【化11】

20

30

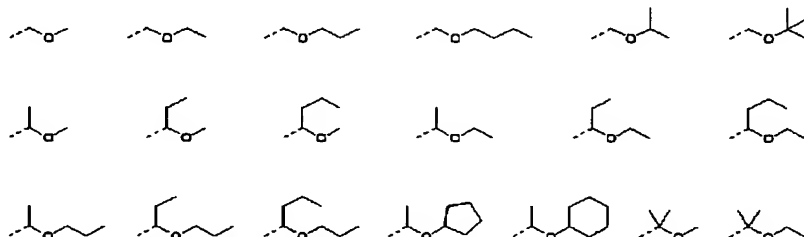
ロ[2, 2, 1]ヘブタン-2-イル)プロパン-2-イル基、2-(アダマンタン-1-イル)プロパン-2-イル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンチニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基等が例示でき、トリアルキルシリル基としては、具体的にはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が例示でき、オキソアルキル基としては、具体的には3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサラン-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキサラン-5-イル基等が例示できる。yは0~6の整数である。

【0025】R^{L05}は炭素数1~8のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基又は炭素数6~20の置換されていてもよいアリール基を示し、ヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基としては、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シアノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホ基等に置換されたもの等が例示でき、置換されていてもよいアリール基としては、具体的にはフェニル基、メチルフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ビレニル基等が例示できる。mは0又は1、nは0、1、2、3のいずれかであり、2m + n = 2又は3を満足する数である。

50

【0026】R^{L06}は炭素数1~8のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基又は炭素数6~20の置換

されていてもよいアリール基を示し、具体的には R^{L05} と同様のもの等が例示できる。 $R^{L07} \sim R^{L10}$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1~15のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基等の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、オキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シアノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホ基等に置換されたもの等が例示できる。 $R^{L07} \sim R^{L10}$ は互い*



【0029】上記式(L1)で示される酸不安定基のうち環状のものとしては、具体的にはテトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が例示できる。

【0030】上記式(L2)の酸不安定基としては、具体的には*tert*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニルメチル基、*tert*-アミロキシカルボニル基、*tert*-アミロキシカルボニルメチル基、1, 1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1, 1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

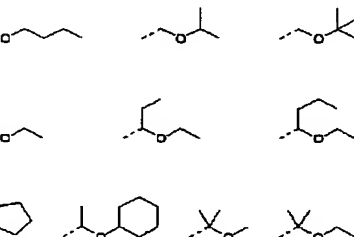
【0031】上記式(L3)の酸不安定基としては、具体的には1-メチルシクロペンチル、1-エチルシクロペンチル、1-*n*-プロピルシクロペンチル、1-イソプロピルシクロペンチル、1-*n*-ブチルシクロペンチル、1-*sec*-ブチルシクロペンチル、1-シクロヘキシルシクロペンチル、1-(4-メトキシ-*n*-ブチ

*に環を形成していてもよく(例えば、 R^{L07} と R^{L08} 、 R^{L07} と R^{L09} 、 R^{L08} と R^{L10} 、 R^{L09} と R^{L10} 、 R^{L11} と R^{L12} 、 R^{L13} と R^{L14} 等)、その場合には炭素数1~15のヘテロ原子を含んでもよい2価の炭化水素基を示し、具体的には上記1価の炭化水素基で例示したものから水素原子を1個除いたもの等が例示できる。また、 $R^{L07} \sim R^{L10}$ は隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい(例えば、 R^{L07} と R^{L09} 、 R^{L08} と R^{L15} 、 R^{L13} と R^{L15} 等)。

【0027】上記式(L1)で示される酸不安定基のうち直鎖状又は分岐状のものとしては、具体的には下記の基が例示できる。

【0028】

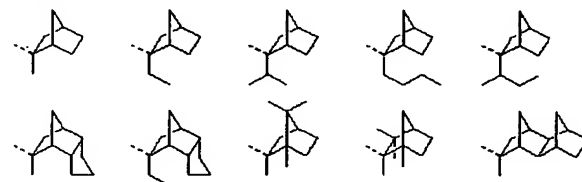
【化13】



ル)-シクロペンチル、1-メチルシクロヘキシル、1-エチルシクロヘキシル、3-メチル-1-シクロペンテン-3-イル、3-エチル-1-シクロペンテン-3-イル、3-メチル-1-シクロヘキセン-3-イル、3-エチル-1-シクロヘキセン-3-イル等が例示できる。上記式(L4)の酸不安定基としては、具体的には下記の基が例示できる。

【0032】

【化14】



【0033】また、炭素数4~20の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基としては、具体的には R^{L04} で挙げたものと同様のもの等が例示できる。

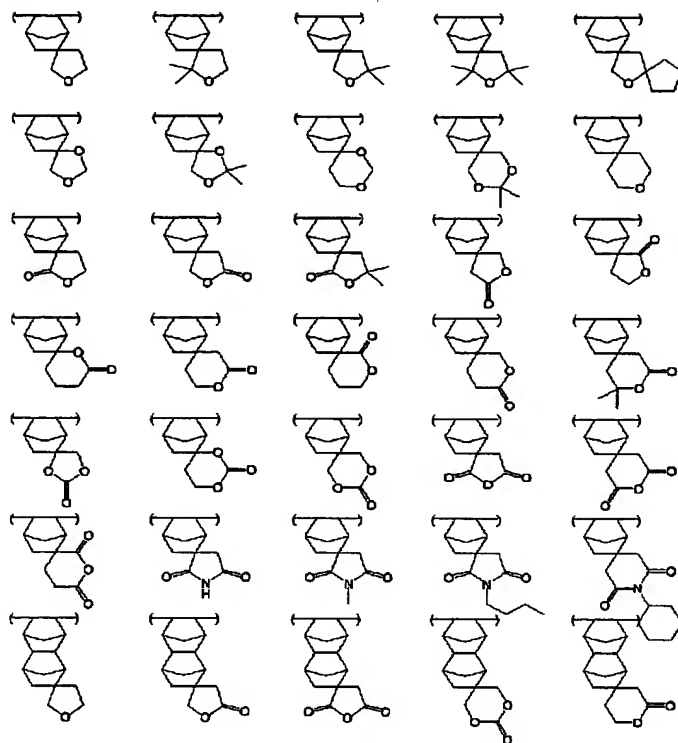
【0034】上記一般式(1)で示される繰返し単位的具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0035】

【化15】

13

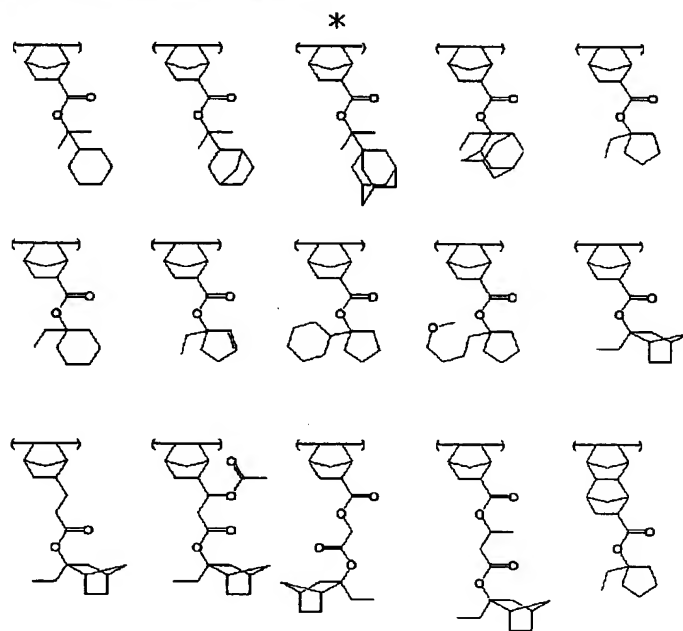
14



【0036】上記一般式(3)で示される繰り返し単位
 の具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるも
 のではない。

*【0037】

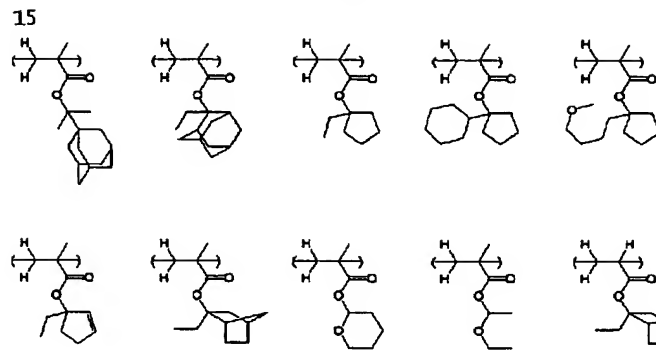
【化16】



【0038】上記一般式(4)で示される繰り返し単位
 の具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるも
 のではない。

【0039】

【化17】

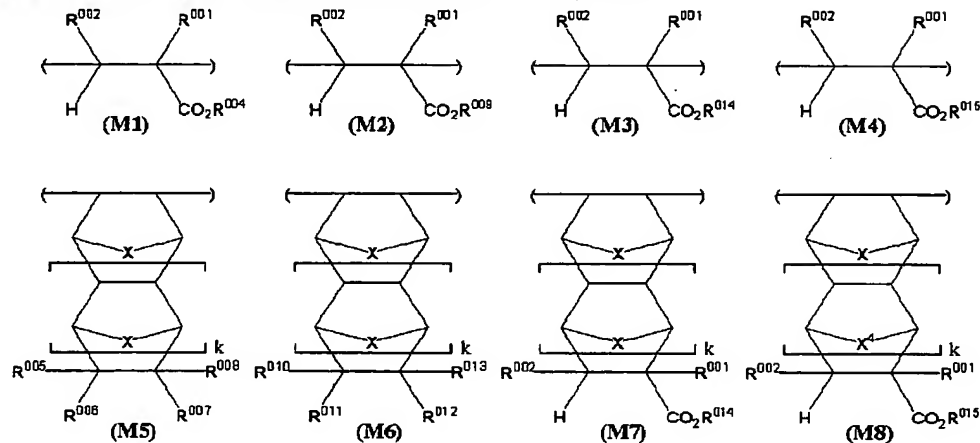


【0040】本発明の高分子化合物は、更に必要に応じ、下記一般式(M1)～(M8)で示される繰り返し単位から選ばれる1種又は2種以上を含有するものであ*

* ってもよい。

【0041】

【化18】



(式中、 R^{001} は水素原子、メチル基又は CH_2 、 $CO_2 R^{003}$ を示す。 R^{002} は水素原子、メチル基又は $CO_2 R^{003}$ を示す。 R^{003} は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{004} は水素原子又は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基を示す。 $R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{005} \sim R^{008}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には $R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 R^{009} は炭素数3～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基を示す。 $R^{010} \sim R^{013}$ の少なくとも1個は炭素数2～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{010} \sim R^{013}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には $R^{010} \sim R^{013}$ の少なくとも1個は炭素数1～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ

独立に単結合又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 R^{014} は炭素数7～15の多環式炭化水素基又は多環式炭化水素基を含有するアルキル基を示す。 R^{015} は酸不安定基を示す。Xは CH_2 又は酸素原子を示す。kは0又は1である。)

【0042】ここで、 R^{001} は水素原子、メチル基又は CH_2 、 $CO_2 R^{003}$ を示す。 R^{003} の具体例については後述する。 R^{002} は水素原子、メチル基又は $CO_2 R^{003}$ を示す。 R^{003} は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、エチルシクロペンチル基、ブチルシクロペンチル基、エチルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、アダマンチル基、エチルアダマンチル基、ブチルアダマンチル基等を例示できる。 R^{004} は水素原子又は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基を示し、具体的には水素原子、カルボキシエチル、カルボキシブチル、カルボキシシクロペンチル、カルボキシシクロヘキシル、カルボキシノルボルニル、カルボキシアダマンチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシブチル、ヒドロキシシクロペンチル、ヒドロキシシクロヘキシル、ヒドロ

キシノルボルニル、ヒドロキシアダマンチル等が例示できる。 $R^{0.0.0} \sim R^{0.0.0}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基としては、具体的にはカルボキシ、カルボキシメチル、カルボキシエチル、カルボキシブチル、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシブチル、2-カルボキシエトキシカルボニル、4-カルボキシブトキシカルボニル、2-ヒドロキシエトキシカルボニル、4-ヒドロキシブトキシカルボニル、カルボキシシクロペンチルオキシカルボニル、カルボキシシクロヘキシルオキシカルボニル、カルボキシノルボルニルオキシカルボニル、カルボキシアダマンチルオキシカルボニル、ヒドロキシシクロペンチルオキシカルボニル、ヒドロキシシクロヘキシルオキシカルボニル、ヒドロキシノルボルニルオキシカルボニル、ヒドロキシアダマンチルオキシカルボニル等が例示できる。炭素数1～15の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基としては、具体的には $R^{0.0.0}$ で例示したものと同様のものが例示できる。 $R^{0.0.0} \sim R^{0.0.0}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には $R^{0.0.0} \sim R^{0.0.0}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する2価の炭化水素基としては、具体的には上記カルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。炭素数1～15の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基としては、具体的には $R^{0.0.0}$ で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。

【0043】 $R^{0.0.0}$ は炭素数3～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基を示し、具体的には2-オキソオキソラン-3-イル、4,4-ジメチル-2-オキソオキソラン-3-イル、4-メチル-2-オキソオキサン-4-イル、2-オキソ-1,3-ジオキソラン-4-イルメチル、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イル等を例示できる。 $R^{0.1.0} \sim R^{0.1.0}$ の少なくとも1個は炭素数2～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。炭素数2～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基としては、具体的には2-オキソオキソラン-3-イルオキシカルボニル、4,4-ジメチル-2-オキソオキソラン-3-イルオキシカルボニル、4-メチル-2-オキソオキサン-4-イルオキシカルボニル、2-オキソ-1,3-ジオキソラン-4-イルメチルオキシカルボニル、5-メ

チル-2-オキソオキソラン-5-イルオキシカルボニル等を例示できる。炭素数1～15の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基としては、具体的には $R^{0.0.0}$ で例示したものと同様のものが例示できる。 $R^{0.1.0} \sim R^{0.1.0}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には $R^{0.1.0} \sim R^{0.1.0}$ の少なくとも1個は炭素数1～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基を示す。炭素数1～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する2価の炭化水素基としては、具体的には1-オキソ-2-オキサプロパン-1,3-ジイル、1,3-ジオキソ-2-オキサプロパン-1,3-ジイル、1-オキソ-2-オキサブタン-1,4-ジイル、1,3-ジオキソ-2-オキサブタン-1,4-ジイル等の他、上記 $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。炭素数1～15の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基としては、具体的には $R^{0.0.0}$ で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。

【0044】 $R^{0.1.4}$ は炭素数7～15の多環式炭化水素基又は多環式炭化水素基を含有するアルキル基を示し、具体的にはノルボルニル、ビシクロ[3.3.1]ノニル、トリシクロ[5.2.1.0^{2.6}]デシル、アダマンチル、エチルアダマンチル、ブチルアダマンチル、ノルボルニルメチル、アダマンチルメチル等を例示できる。 $R^{0.1.5}$ は酸不安定基を示し、具体的には先の説明で挙げたものと同様のもの等を例示できる。Xは CH_2 又は酸素原子を示す。kは0又は1である。

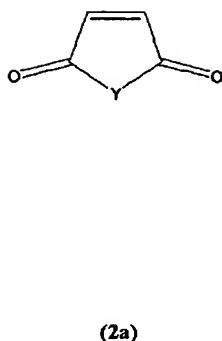
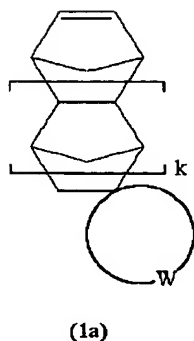
【0045】上記一般式(M1)～(M8)で示される繰り返し単位は、レジスト材料とした際の現像液親和性、基板密着性、エッチング耐性等の諸特性を付与するものであり、これらの繰り返し単位の含有量を適宜調整することにより、レジスト材料の性能を微調整することができる。

【0046】なお、本発明の高分子化合物の重量平均分子量はポリスチレン換算でのゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて測定した場合、1,000～500,000、好ましくは3,000～100,000である。この範囲を外れると、エッチング耐性が極端に低下したり、露光前後の溶解速度差が確保できなくなって解像性が低下したりすることがある。

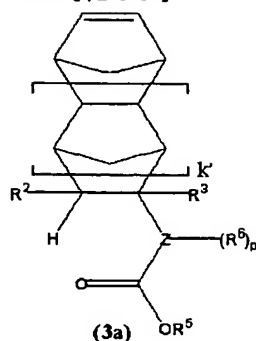
【0047】本発明の高分子化合物の製造は、下記一般式(1a)で示される化合物を第1の単量体に、下記一般式(2a)で示される化合物を第2の単量体に、下記一般式(3a)及び/又は(4a)で示される化合物を他の必須の単量体に、更に必要に応じ、下記一般式(M1a)～(M8a)で示される化合物から選ばれる1種又は2種以上をそれ以降の単量体に用いた共重合反応により行うことができる。

【0048】

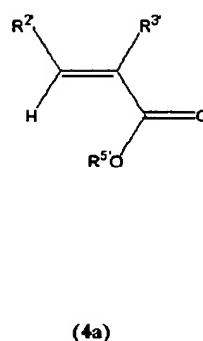
19



* * 【化19】



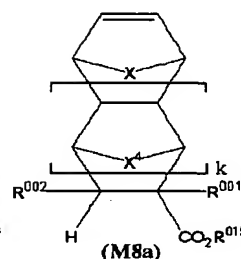
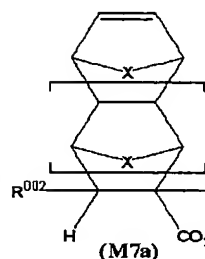
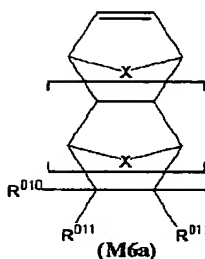
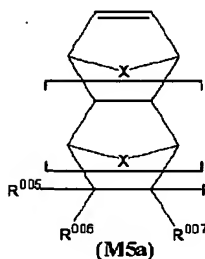
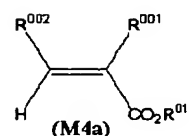
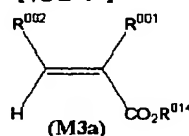
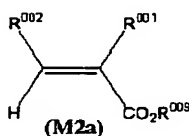
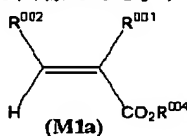
20



(式中、 k 、 k' 、 p 、 $R^2 \sim R^6$ 、 $R^{2'} \sim R^{5'}$ 、 W 、 Y 、 Z は上記と同様である。)

※【0049】

【化20】



(式中、 k 、 $R^{001} \sim R^{015}$ 、 X は上記と同様である。)

【0050】共重合反応においては、各単量体の存在割合を適宜調節することにより、レジスト材料とした時に好ましい性能を発揮できるような高分子化合物とすることができる。

【0051】この場合、本発明の高分子化合物は、

(i) 上記式(1a)の単量体

(ii) 上記式(2a)の単量体

(iii) 上記式(3a)及び／又は(4a)の単量体

(iv) 上記式(M1a)～(M8a)の単量体

に加え、更に、

(v) 上記(i)～(iv)以外の炭素-炭素二重結合を含有する単量体、例えば、メタクリル酸メチル、クロトン酸メチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸ジメチル等の置換アクリル酸エステル類、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸、ノルボルネン、ノルボルネン-5-カルボン酸メチル等の置換ノルボルネン類、無水イタコン酸等の不飽和酸無水物、その他の単量体を共重合しても差支えない。

【0052】本発明の高分子化合物において、各単量体に基づく各繰返し単位の好ましい含有割合は、例えば以下に示す範囲(モル%)とすることができるが、これ

に限定されるものではない。

【0053】(I) 高分子化合物が、上記一般式(1)で示される繰返し単位と(2)で示される繰返し単位と(3)で示される繰返し単位を含有するものである場合には、

①式(1a)の単量体に基づく式(1)で示される繰返し単位を1～49%、好ましくは3～45%、より好ましくは5～40%、

②式(2a)の単量体に基づく式(2)で示される繰返し単位を50モル%、

③式(3a)の単量体に基づく式(3)で示される繰返し単位を1～49%、好ましくは3～45%、より好ましくは5～40%、

④式(M5a)～(M8a)の単量体に基づく式(M5)～(M8)で示される繰返し単位を0～25%、好ましくは0～20%、より好ましくは0～15%、

⑤その他の単量体に基づく繰返し単位を0～25%、好ましくは0～20%、より好ましくは0～15%それぞれ含有することができる。

【0054】(II) 高分子化合物が、上記一般式(1)で示される繰返し単位と(2)で示される繰返し単位と(4)で示される繰返し単位を含有するものである場合には、

30

40

50

①式(1a)の単量体に基づく式(1)で示される繰返し単位を1~49%、好ましくは3~45%、より好ましくは5~40%、

②式(2a)の単量体に基づく式(2)で示される繰返し単位を1~49%、好ましくは5~45%、より好ましくは10~40%、

③式(4a)の単量体に基づく式(4)で示される繰返し単位を1~80%、好ましくは1~70%、より好ましくは1~50%、

④式(M1a)~(M8a)の単量体に基づく式(M1)~(M8)で示される繰返し単位を0~25%、好ましくは0~20%、より好ましくは0~15%、

⑤その他の単量体に基づく繰返し単位を0~25%、好ましくは0~20%、より好ましくは0~15%それぞれ含有することができる。

【0055】(III)高分子化合物が、上記一般式(1)で示される繰返し単位と(2)で示される繰返し単位と(3)で示される繰返し単位と(4)で示される繰返し単位を含有するものである場合には、

①式(1a)の単量体に基づく式(1)で示される繰返し単位を1~49%、好ましくは3~45%、より好ましくは5~40%、

②式(2a)の単量体に基づく式(2)で示される繰返し単位を1~49%、好ましくは5~45%、より好ましくは10~40%、

③式(3a)の単量体に基づく式(3)で示される繰返し単位を1~49%、好ましくは3~45%、より好ましくは5~40%、

④式(4a)の単量体に基づく式(4)で示される繰返し単位を1~80%、好ましくは1~70%、より好ましくは1~50%、

⑤式(M1a)~(M8a)の単量体に基づく式(M1)~(M8)で示される繰返し単位を0~25%、好ましくは0~20%、より好ましくは0~15%、

⑥その他の単量体に基づく繰返し単位を0~25%、好ましくは0~20%、より好ましくは0~15%それぞれ含有することができる。

【0056】本発明の高分子化合物の特徴である一般式(1)の単位の元となるスピロ環を有する一般式(1a)の単量体は、有機化学的手法を用いて種々製造することができる。具体的には、無水イタコン酸等の環外に直結してCH₂=部分構造を有する環状化合物とシクロペンタジエンとのDiels-Alder反応によって基本骨格を構築、その後の官能基変換等で各種化合物とする方法、イタコン酸エステル類等の炭素鎖の非末端部分に直結してCH₂=部分構造を有する非環状化合物とシクロペンタジエンとのDiels-Alder反応によって5位に2個の置換基を有するビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン化合物又は8位に2個の置換基を有するテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1

7.1⁰]ドデカ-3-エン化合物を合成、その後の2個の置換基の環化反応で各種化合物とする方法等が例示できるが、これらに限定されるものではない。

【0057】また、酸不安定基を有する一般式(3a)の単量体は、特開2000-186118、特開2000-309611、特願平11-302948、特願2000-119410、特願2000-127532、特願2000-131164、特願2000-131177等に記載の方法で製造できる他、市販品、公知品を公知の有機化学的処方で改変することにより製造できる。

酸不安定基を有する一般式(4a)の単量体は、特開2000-336121、特願2001-115209等に記載の方法で製造できる他、市販品、公知品を公知の有機化学的処方で改変することにより製造できる。

【0058】本発明の高分子化合物を製造する共重合反応は種々例示することができるが、好ましくはラジカル重合である。

【0059】ラジカル重合反応の反応条件は、(ア)溶剤としてベンゼン等の炭化水素類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、エタノール等のアルコール類、又はメチルイソブチルケトン等のケトン類を用い、(イ)重合開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、又は過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化物を用い、(ウ)反応温度を0℃から100℃程度に保ち、(エ)反応時間を0.5時間から48時間程度とするのが好ましいが、この範囲を外れる場合を排除するものではない。

【0060】本発明の高分子化合物は、レジスト材料のベースポリマーとして有効であり、本発明は、この高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料を提供する。

【0061】本発明のレジスト材料には、高エネルギー線もしくは電子線に感応して酸を発生する化合物(以下、酸発生剤)、有機溶剤、必要に応じてその他の成分を含有することができる。

【0062】本発明で使用される酸発生剤としては、
i. 下記一般式(P1a-1)、(P1a-2)又は(P1b)のオニウム塩、

ii. 下記一般式(P2)のジアゾメタン誘導体、

iii. 下記一般式(P3)のグリオキシム誘導体、

iv. 下記一般式(P4)のビススルホン誘導体、

v. 下記一般式(P5)のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル、

vi. β-ケトスルホン酸誘導体、

vii. ジスルホン誘導体、

viii. ニトロベンジルスルホネート誘導体、

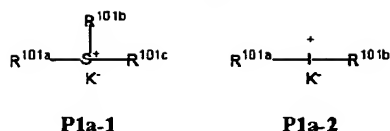
ix. スルホン酸エステル誘導体

等が挙げられる。

【0063】

【化21】

23



(式中、 R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} はそれぞれ炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アルケニル基、オキソアルキル基又はオキソアルケニル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基又はアリールオキソアルキル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部がアルコキシ基等によって置換されていてもよい。また、 R^{101b} と R^{101c} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には、 R^{101b} 、 R^{101c} はそれぞれ炭素数1～6のアルキレン基を示す。 K^+ は非求核性対向イオンを表す。)

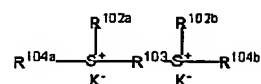
【0064】上記 R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} は互いに同一であっても異なってもよく、具体的にはアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。オキソアルキル基としては、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基等が挙げられ、2-オキソプロピル基、2-シクロペンチル-2-オキソエチル基、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-オキソエチル基等を挙げることができる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等や、*p*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*m*-*tert*-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基等のアルキルナフチル基、メトキシナフチル基、エトキシナフチル基等のアルコキシナフチル基、ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基等のジアルキルナフチル基、ジメトキシナフチル基、ジエトキシナフチル基等のジアルコキシナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェニルエチル基、フェネチル基等が挙げられる。アリールオキソアルキル基としては、2-フェニル-2-オキソエチル基、2-(1-ナフチル)-2-オキソ

24

エチル基、2-(2-ナフチル)-2-オキソエチル基等の2-アリール-2-オキソエチル基等が挙げられる。 K^+ の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0065】

【化22】

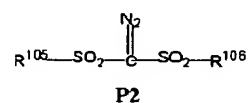


(式中、 R^{102a} 、 R^{102b} はそれぞれ炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{104a} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 R^{104b} はそれぞれ炭素数3～7の2-オキソアルキル基を示す。 K^+ は非求核性対向イオンを表す。)

【0066】上記 R^{102a} 、 R^{102b} として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。 R^{104a} としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、1, 4-シクロヘキシレン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 3-シクロペンチレン基、1, 4-シクロオクチレン基、1, 4-シクロヘキサジメチレン基等が挙げられる。 R^{104b} としては、2-オキソプロピル基、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基、2-オキソシクロヘプチル基等が挙げられる。 K^+ は式(P1a-1)及び(P1a-2)で説明したものと同様のものを挙げることができる。

【0067】

【化23】



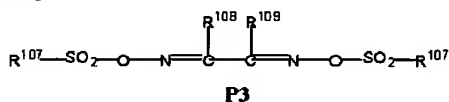
(式中、 R^{105} 、 R^{106} は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキ

ル基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。)

【0068】 R^{105} 、 R^{106} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1, 1, 1-トリフルオロエチル基、1, 1, 1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*m*-*tert*-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0069】

【化24】

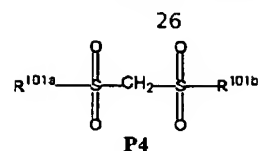


(式中、 R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。 R^{108} 、 R^{109} は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 R^{108} 、 R^{109} はそれぞれ炭素数1～6の直鎖状、分岐状のアルキレン基を示す。)

【0070】 R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 R^{105} 、 R^{106} で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 R^{108} 、 R^{109} のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0071】

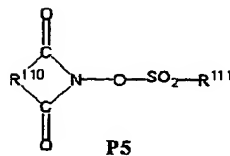
【化25】



(式中、 R^{101a} 、 R^{101b} は上記と同じである。)

【0072】

【化26】



(式中、 R^{110} は炭素数6～10のアリーレン基、炭素数1～6のアルキレン基又は炭素数2～6のアルケニレン基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルコキシ基、ニトロ基、アセチル基、又はフェニル基で置換されていてもよい。 R^{111} は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は置換のアルキル基、アルケニル基又はアルコシアルキル基、フェニル基、又はナフチル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基；炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基；炭素数3～5のヘテロ芳香族基；又は塩素原子、フッ素原子で置換されていてもよい。)

【0073】ここで、 R^{110} のアリーレン基としては、1, 2-フェニレン基、1, 8-ナフチレン基等が、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、フェニルエチレン基、ノルボルナン-2, 3-ジイル基等が、アルケニレン基としては、1, 2-ビニレン基、1-フェニル-1, 2-ビニレン基、5-ノルボルナン-2, 3-ジイル基等が挙げられる。 R^{111} のアルキル基としては、 R^{101a} ～ R^{101b} と同様のものが、アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、イソプレニル基、1-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、ジメチルアリル基、1-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、3-ヘプテニル基、6-ヘプテニル基、7-オクテニル基等が、アルコシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、ペンチロキシメチル基、ヘキシロキシメチル基、ヘプチロキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、ペンチロキシエチル基、ヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ブトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシブチ

ル基、プロボキシブチル基、メトキシベンチル基、エトキシベンチル基、メトキシヘキシル基、メトキシヘプチル基等が挙げられる。

【0074】なお、更に置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等が、炭素数1～4のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロボキシ基、イソプロボキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が、炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基としては、フェニル基、トリル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*p*-アセチルフェニル基、*p*-ニトロフェニル基等が、炭素数3～5のヘテロ芳香族基としては、ビリジル基、フリル基等が挙げられる。

【0075】具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ビス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキソシ

クロヘキシル)スルホニウム、エチレンビス[メチル(2-オキソシクロベンチル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート]、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*p*-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロベンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*n*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*sec*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*n*-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*tert*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*n*-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*sec*-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*tert*-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(*tert*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(*tert*-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-*tert*-アミルスルホニル-1-(*tert*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-O-(*p*-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(*p*-トルエンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(*p*-トルエンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(*p*-トルエンスルホニル)-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(*p*-トルエンスルホニル)-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(*n*-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(*n*-ブタンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(*n*-ブタンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(*n*-ブタンスルホニル)-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(*n*-ブタンスルホニル)-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(メタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(トリフルオロメタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(*tert*-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(パーフルオロオクタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(シクロヘキサンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(ベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(*p*-フルオロベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(*p*-*tert*-ブチルベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(キシレンスル

ホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (カンファースルホニル) - α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ビスナフチルスルホニルメタン、ビストリフルオロメチルスルホニルメタン、ビスメチルスルホニルメタン、ビスエチルスルホニルメタン、ビスプロピルスルホニルメタン、ビスイソプロピルスルホニルメタン、ビス-p-トルエンスルホニルメタン、ビスベンゼンスルホニルメタン等のビススルホン誘導体、2-シクロヘキシルカルボニル-2- (p-トルエンスルホニル) プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2- (p-トルエンスルホニル) プロパン等の β -ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、p-トルエンスルホン酸2, 6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2, 4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1, 2, 3-トリス (メタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1, 2, 3-トリス (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1, 2, 3-トリス (p-トルエンスルホニルオキシ) ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-オクタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-メトキシベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-クロロエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-2-フェニルスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-2-フェニルマレイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼン

ルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドp-トルエンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス (p-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス (p-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル (2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (2-ノルボルニル) メチル (2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス (ベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (sec-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-プロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-O- (p-トルエンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (n-ブタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ビスナフチルスルホニルメタン等のビススルホン誘導体、N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるため、両者を組み合わせることによりプロ

ファイルの微調整を行うことが可能である。

【0076】酸発生剤の添加量は、ベース樹脂100部（重量部、以下同様）に対して好ましくは0.1～15部、より好ましくは0.5～8部である。0.1部より少ないと感度が悪い場合があり、15部より多いと透明性が低くなり解像性が低下する場合がある。

【0077】本発明で使用される有機溶剤としては、ベース樹脂、酸発生剤、その他の添加剤等が溶解可能な有機溶剤であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ビルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-

* t-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノールの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

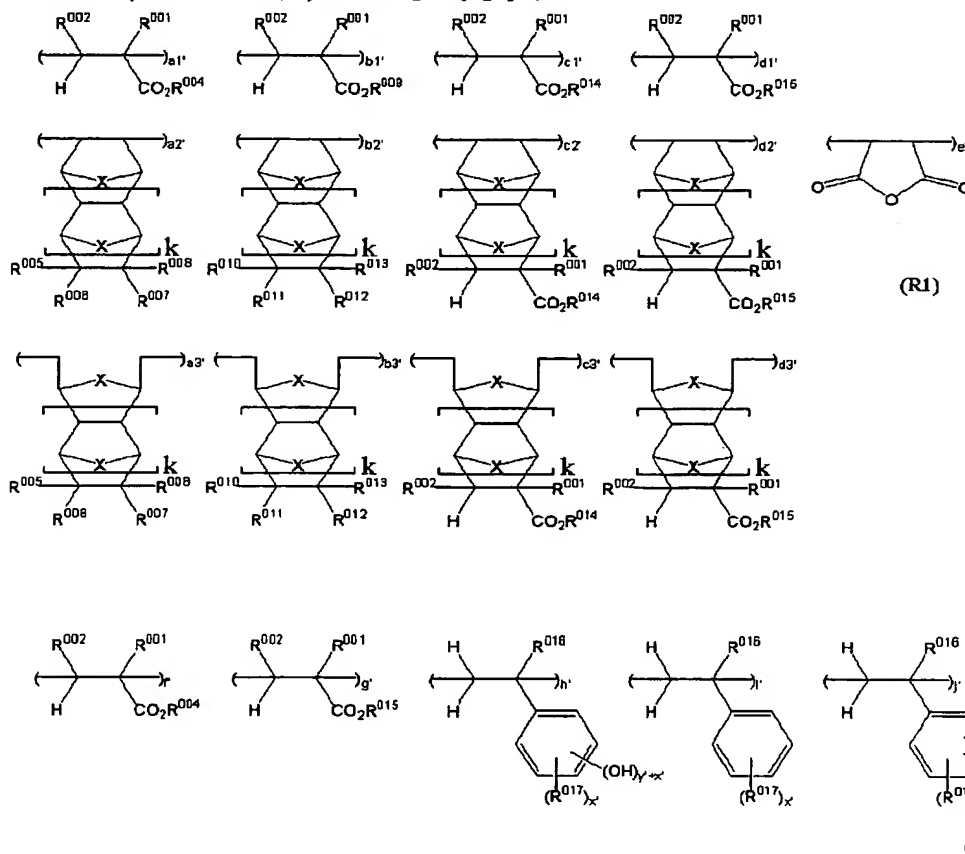
【0078】有機溶剤の使用量は、ベース樹脂100部に対して200～1,000部、特に400～800部が好適である。

【0079】本発明のレジスト材料には、上記一般式（1）及び（2）で示される繰り返し単位を含有する高分子化合物とは別の高分子化合物を添加することができる。

【0080】該高分子化合物の具体的な例としては下記式（R1）及び／又は下記式（R2）で示される重量平均分子量1,000～500,000、好ましくは5,000～100,000のものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0081】

【化27】



CO_2 、 R^{003} を示す。 R^{003} は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{004} は水素原子又は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基を示す。 $\text{R}^{005} \sim \text{R}^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $\text{R}^{009} \sim \text{R}^{012}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には $\text{R}^{009} \sim \text{R}^{012}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 R^{013} は炭素数3～15の $-\text{CO}_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基を示す。 $\text{R}^{014} \sim \text{R}^{017}$ の少なくとも1個は炭素数2～15の $-\text{CO}_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $\text{R}^{018} \sim \text{R}^{021}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には $\text{R}^{018} \sim \text{R}^{021}$ の少なくとも1個は炭素数1～15の $-\text{CO}_2-$ 部分構造を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 R^{022} は炭素数7～15の多環式炭化水素基又は多環式炭化水素基を含有するアルキル基を示す。 R^{023} は酸不安定基を示す。 R^{024} は水素原子又はメチル基を示す。 R^{025} は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 X は CH_2 又は酸素原子を示す。 k' は0又は1である。 $a1'$ 、 $a2'$ 、 $a3'$ 、 $b1'$ 、 $b2'$ 、 $b3'$ 、 $c1'$ 、 $c2'$ 、 $c3'$ 、 $d1'$ 、 $d2'$ 、 $d3'$ 、 e' は0以上1未満の数であり、 $a1' + a2' + a3' + b1' + b2' + b3' + c1' + c2' + c3' + d1' + d2' + d3' + e' = 1$ を満足する。 f' 、 g' 、 h' 、 i' 、 j' は0以上1未満の数であり、 $f' + g' + h' + i' + j' = 1$ を満足する。)

なお、それぞれの基の具体例については、先の説明と同

様である。

【0082】上記一般式(1)及び(2)で示される繰り返し単位を含有する高分子化合物と別的高分子化合物との配合比率は、100:0～10:90、特に10:0～20:80の重量比の範囲内にあることが好ましい。上記一般式(1)及び(2)で示される繰り返し単位を含有する高分子化合物の配合比がこれより少ないと、レジスト材料として好ましい性能が得られないことがある。上記の配合比率を適宜変えることにより、レジスト材料の性能を調整することができる。

【0083】なお、上記高分子化合物は1種に限らず2種以上を添加することができる。複数種の高分子化合物を用いることにより、レジスト材料の性能を調整することができる。

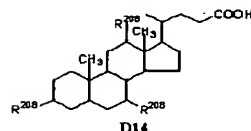
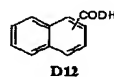
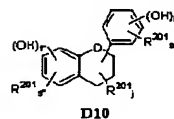
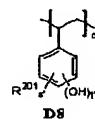
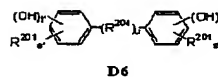
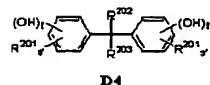
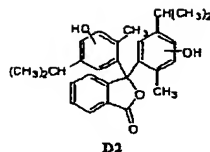
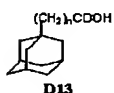
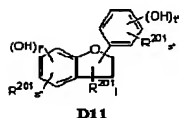
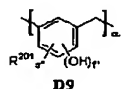
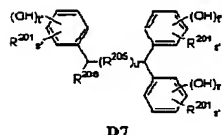
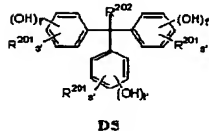
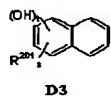
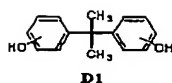
【0084】本発明のレジスト材料には、更に溶解制御剤を添加することができる。溶解制御剤としては、平均分子量が100～1,000、好ましくは150～800で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0～100モル%の割合で置換した化合物又は分子内にカルボキシ基を有する化合物の該カルボキシ基の水素原子を酸不安定基により全体として平均50～100モル%の割合で置換した化合物を配合する。

【0085】なお、フェノール性水酸基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でフェノール性水酸基全体の0モル%以上、好ましくは30モル%以上であり、その上限は100モル%、より好ましくは80モル%である。カルボキシ基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でカルボキシ基全体の50モル%以上、好ましくは70モル%以上であり、その上限は100モル%である。

【0086】この場合、かかるフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物又はカルボキシ基を有する化合物としては、下記式(D1)～(D14)で示されるものが好ましい。

【0087】

【化28】



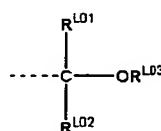
(但し、式中 R^{201} 、 R^{202} はそれぞれ水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基を示す。 R^{203} は水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、或いは $-(R^{207})_nCOOH$ を示す。 R^{204} は $-(CH_2)_i-$ ($i=2\sim10$)、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 R^{205} は炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 R^{206} は水素原子、炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、又はそれぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基を示す。 R^{207} は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{208} は水素原子又は水酸基を示す。 j は0～5

の整数である。 u 、 h は0又は1である。 s 、 t 、 s' 、 t' 、 s'' 、 t'' はそれぞれ $s+t=8$ 、 $s'+t'=5$ 、 $s''+t''=4$ を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも1つの水酸基を有するような数である。 α は式(D8)、(D9)の化合物の分子量を100～1,000とする数である。)

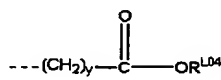
【0088】上記式中 R^{201} 、 R^{202} としては、例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、 R^{203} としては、例えば R^{201} 、 R^{202} と同様なもの、或いは $COOH$ 、 $-CH_2COOH$ 、 R^{204} としては、例えばエチレン基、フェニレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子、硫黄原子等、 R^{205} としては、例えばメチレン基、或いは R^{204} と同様なもの、 R^{206} としては例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル

基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

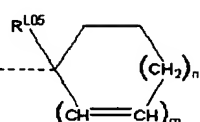
【0089】溶解制御剤の酸不安定基としては、種々用いることができるが、具体的には下記一般式(L1)～(L4)で示される基、炭素数4～20の三級アルキル*



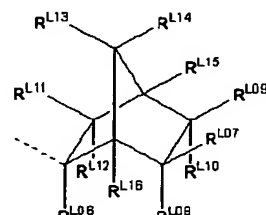
(L1)



(L2)



(L3)



(L4)

(式中、 R^{L01} 、 R^{L02} は水素原子又は炭素数1～18の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{L03} は炭素数1～18の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示す。 R^{L01} と R^{L02} 、 R^{L01} と R^{L03} 、 R^{L02} と R^{L03} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{L01} 、 R^{L02} 、 R^{L03} はそれぞれ炭素数1～18の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{L04} は炭素数4～20の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基又は上記一般式(L1)で示される基を示す。 R^{L05} は炭素数1～8のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基又は炭素数6～20の置換されていてもよいアリール基を示す。 R^{L06} は炭素数1～8のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基又は炭素数6～20の置換されていてもよいアリール基を示す。 $R^{L07} \sim R^{L10}$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基を示す。 $R^{L07} \sim R^{L10}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい2価の炭化水素基を示す。また、 $R^{L07} \sim R^{L10}$ は隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい。 y は0～6の整数である。 m は0又は1、 n は0、1、2、3のいずれかであり、 $2m+n=2$ 又は3を満足する数である。)

なお、それぞれの基の具体例については、先の説明と同様である。

【0091】上記溶解制御剤の配合量は、ベース樹脂100部に対し、0～50部、好ましくは0～40部、より好ましくは0～30部であり、単独又は2種以上を混合して使用できる。配合量が50部を超えるとパターンの膜減りが生じ、解像度が低下する場合がある。

【0092】なお、上記のような溶解制御剤は、フェノール性水酸基又はカルボキシ基を有する化合物に対し、有機化学的処方を用いて酸不安定基を導入することによ

*基、各アルキル基の炭素数がそれぞれ1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基等を挙げることができる。

【0090】

【化29】

り合成される。

【0093】更に、本発明のレジスト材料には、塩基性化合物を配合することができる。

【0094】塩基性化合物としては、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適している。塩基性化合物の配合により、レジスト膜中で酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる。

【0095】このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホン基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

【0096】具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、*tert*-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、*N,N*-ジメチルメチレンジアミン、*N,N*-ジメチルエチレンジアミン、*N,N*-ジメチルテトラエチレンペンタミ

ン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-*sec*-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0097】また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N, N-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（*p*-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ビリジン誘導体（例えばビリジン、メチルビリジン、エチルビリジン、プロピルビリジン、ブチルビリジン、4-(1-ブチルベンチル)ビリジン、ジメチルビリジン、トリメチルビリジン、トリエチルビリジン、フェニルビリジン、3-メチル-2-フェニルビリジン、4-tert-ブチルビリジン、ジフェニルビリジン、ベンジルビリジン、メトキシビリジン、ブトキシビリジン、ジメトキシビリジン、1-メチル-2-ピリドン、4-ピロリジノビリジン、1-メチル-4-フェニルビリジン、2-(1-エチルプロピル)ビリジン、アミノビリジン、ジメチルアミノビリジン等）、ピリダ

ジン誘導体、ビリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ビペリジン誘導体、ビペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

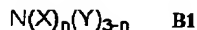
【0098】更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン）等が例示され、スルホン基を有する含窒素化合物として3-ビリジンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸ビリジニウム等が例示され、水酸基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシビリジン、アミノクレゾール、2, 4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ビリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ビペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ビペラジン、ビペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ビペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

41

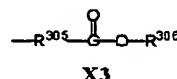
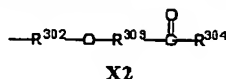
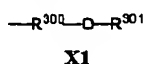
【0099】更に、下記一般式（B1）で示される塩基性化合物から選ばれる1種又は2種以上を配合することもできる。

【0100】

【化30】



（式中、 $n = 1, 2$ 又は 3 である。Y は各々独立に水素*



（式中 $R^{300}, R^{302}, R^{305}$ は炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{301}, R^{304} は水素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基を示し、ヒドロキシ基、エーテル、エステル又はラクトン環を1個又は複数個含んでいてもよい。 R^{303} は単結合又は炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。）

【0102】上記一般式（B1）で表される化合物として具体的には、トリス（2-メトキシメトキシエチル）アミン、トリス〔2-（2-メトキシエトキシ）エチル〕アミン、トリス〔2-（2-メトキシエトキシ）エチル〕アミン、トリス〔2-（1-メトキシエトキシ）エチル〕アミン、トリス〔2-（1-エトキシエトキシ）エチル〕アミン、トリス〔2-（1-エトキシプロポキシ）エチル〕アミン、トリス〔2-〔2-（2-ヒドロキシエトキシ）エトキシ〕エチル〕アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサ-1, 10-ジアザピシクロ〔8, 8, 8〕ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサ-1, 10-ジアザピシクロ〔8, 5, 5〕エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサ-7, 16-ジアザピシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4, 1-アザ-15-クラウン-5, 1-アザ-18-クラウン-6, トリス（2-フォルミルオキシエチル）アミン、トリス（2-ホルミルオキシエチル）アミン、トリス（2-アセトキシエチル）アミン、トリス（2-プロピオニルオキシエチル）アミン、トリス（2-ブチリルオキシエチル）アミン、トリス（2-イソブチリルオキシエチル）アミン、トリス（2-バレリルオキシエチル）アミン、トリス（2-ピバロイルオキシエチル）アミン、N, N-ビス（2-アセトキシエチル）2-（アセトキシアセトキシ）エチルアミン、トリス（2-メトキシカルボニルオキシエチル）アミン、トリス（2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル）アミン、トリス〔2-（2-オキソプロポキシ）エチル〕アミン、トリス〔2-（メトキシカルボニルメチル）オキシエチル〕アミン、トリス〔2-（tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ）エチル〕アミン、トリス〔2-（シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ）エチル〕アミン、トリス（2-メトキシカルボニルエチル）アミ

42

* 原子又は直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1~20のアルキル基を示し、ヒドロキシ基又はエーテルを含んでもよい。Xは各々独立に下記一般式（X1）~（X3）で表される基を示し、2個又は3個のXが結合して環を形成してもよい。）

【0101】

【化31】

ン、トリス（2-エトキシカルボニルエチル）アミン、N, N-ビス（2-ヒドロキシエチル）2-（メトキシカルボニル）エチルアミン、N, N-ビス（2-アセトキシエチル）2-（メトキシカルボニル）エチルアミン、N, N-ビス（2-ヒドロキシエチル）2-（エトキシカルボニル）エチルアミン、N, N-ビス（2-アセトキシエチル）2-（エトキシカルボニル）エチルアミン、N, N-ビス（2-ヒドロキシエチル）2-（2-メトキシエトキシカルボニル）エチルアミン、N, N-ビス（2-アセトキシエチル）2-（2-メトキシエトキシカルボニル）エチルアミン、N, N-ビス（2-ヒドロキシエチル）2-（2-ヒドロキシエトキシカルボニル）エチルアミン、N, N-ビス（2-アセトキシエチル）2-（2-アセトキシエトキシカルボニル）エチルアミン、N, N-ビス（2-ヒドロキシエチル）2-〔（メトキシカルボニル）メトキシカルボニル〕エチルアミン、N, N-ビス（2-アセトキシエチル）2-〔（メトキシカルボニル）メトキシカルボニル〕エチルアミン、N, N-ビス（2-ヒドロキシエチル）2-（2-オキソプロポキシカルボニル）エチルアミン、N, N-ビス（2-アセトキシエチル）2-（2-オキソプロポキシカルボニル）エチルアミン、N, N-ビス（2-ヒドロキシエチル）2-（テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル）エチルアミン、N, N-ビス（2-アセトキシエチル）2-（テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル）エチルアミン、N, N-ビス（2-ヒドロキシエチル）2-〔（2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル）オキシカルボニル〕エチルアミン、N, N-ビス（2-アセトキシエチル）2-〔（2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル）オキシカルボニル〕エチルアミン、N, N-ビス（2-ヒドロキシエチル）2-（4-ヒドロキシブトキシカルボニル）エチルアミン、N, N-ビス（2-ホルミルオキシエチル）2-（4-ホルミルオキシブトキシカルボニル）エチルアミン、N, N-ビス（2-ホルミルオキシエチル）2-（2-ホルミルオキシエトキシカルボニル）エチルアミン、N, N-ビス（2-メトキシエチル）2-（メトキシカルボニル）エチルアミン、N-（2-ヒドロキシエチル）ビス〔2-（メトキシカルボニル）エチル〕アミン、N-（2-アセトキシエチル）ビス〔2-（メトキ

シカルボニル) エチル] アミン、N-(2-ヒドロキシエチル) ビス[2-(エトキシカルボニル) エチル] アミン、N-(2-アセトキシエチル) ビス[2-(エトキシカルボニル) エチル] アミン、N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル) ビス[2-(メトキシカルボニル) エチル] アミン、N-(3-アセトキシ-1-プロピル) ビス[2-(メトキシカルボニル) エチル] アミン、N-(2-メトキシエチル) ビス[2-(メトキシカルボニル) エチル] アミン、N-ブチルビス[2-(メトキシカルボニル) エチル] アミン、N-ブチルビス[2-(2-メトキシエトキシカルボニル) エチル] アミン、N-メチルビス(2-アセトキシエチル) アミン、N-エチルビス(2-アセトキシエチル) アミン、N-メチルビス(2-ビバロイルオキシキシエチル) アミン、N-エチルビス[2-(メトキシカルボニルオキシ) エチル] アミン、N-エチルビス[2-(tert-ブトキシカルボニルオキシ) エチル] アミン、トリス(メトキシカルボニルメチル) アミン、トリス(エトキシカルボニルメチル) アミン、N-ブチルビス(メトキシカルボニルメチル) アミン、N-ヘキシルビス(メトキシカルボニルメチル) アミン、 β -(ジエチルアミノ)- δ -バレロラクトン等が例示できる。

【0103】上記塩基性化合物の配合量は、酸発生剤1部に対して0.001~10部、好ましくは0.01~

1部である。配合量が0.001部未満であると添加剤としての効果が十分に得られない場合があり、10部を超えると解像度や感度が低下する場合がある。

【0104】更に、本発明のレジスト材料には、分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物を配合することができる。

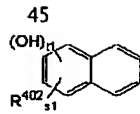
【0105】分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物としては、例えば下記I群及びII群から選ばれる1種又は2種以上の化合物を使用することができるが、これらに限定されるものではない。本成分の配合により、レジストのPED安定性が向上し、窒化膜基板上でのエッジラフネスが改善されるのである。

〔I群〕下記一般式(A1)~(A10)で示される化合物のフェノール性水酸基の水素原子の一部又は全部を $-\text{R}^{4,0,1}-\text{COOH}$ ($\text{R}^{4,0,1}$ は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基)により置換してなり、かつ分子中のフェノール性水酸基(C)と $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基(D)とのモル比率が $\text{C}/(\text{C}+\text{D})=0.1\sim1.0$ である化合物。

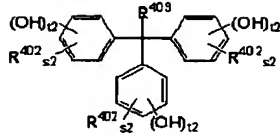
〔II群〕下記一般式(A11)~(A15)で示される化合物。

【0106】

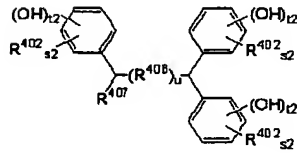
【化32】



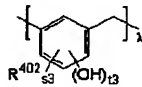
A1



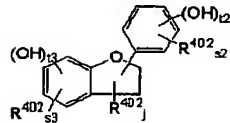
A3



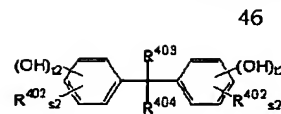
A5



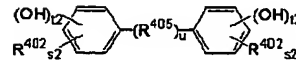
A7



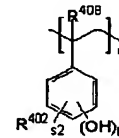
A9



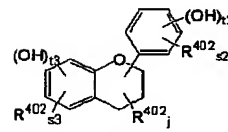
A2



A4



A6



A8



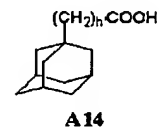
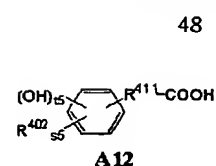
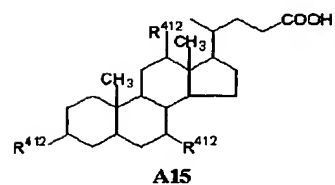
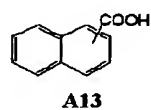
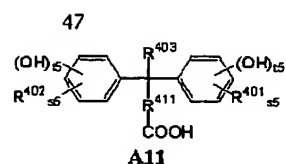
A10

(但し、式中 R^{400} は水素原子又はメチル基を示す。 R^{402} 、 R^{403} はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基を示す。 R^{404} は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、或いは $-(R^{400})_n-COOR'$ 基(R' は水素原子又は $-R^{400}-COOH$)を示す。 R^{405} は $-(CH_2)_i$ 、 $-(i=2\sim10)$ 、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 R^{406} は炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 R^{407} は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基を示す。 R^{408} は炭素数1～10の直鎖

状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{410} は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基又は $-R^{411}-COOH$ 基を示す。 R^{411} は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 j は0～5の整数である。 u 、 h は0又は1である。 $s1$ 、 $t1$ 、 $s2$ 、 $t2$ 、 $s3$ 、 $t3$ 、 $s4$ 、 $t4$ はそれぞれ $s1+t1=8$ 、 $s2+t2=5$ 、 $s3+t3=4$ 、 $s4+t4=6$ を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも1つの水酸基を有するような数である。 κ は式(A6)の化合物を重量平均分子量1,000～5,000とする数である。 λ は式(A7)の化合物を重量平均分子量1,000～10,000とする数である。)

【0107】

【化33】



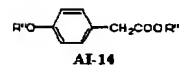
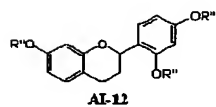
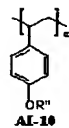
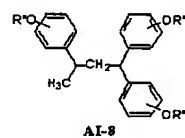
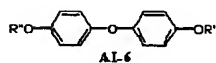
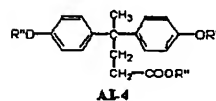
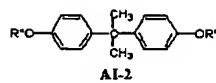
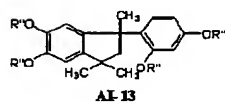
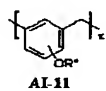
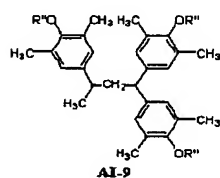
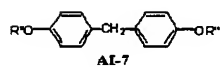
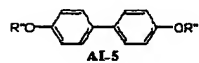
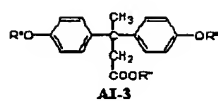
(R^{402} 、 R^{403} 、 R^{411} は上記と同様の意味を示す。 R^{412} は水素原子又は水酸基を示す。 s 、 t は、 $s \geq 0$ 、 $t \geq 0$ で、 $s + t = 5$ を満足する数である。 h' は 0 又は 1 である。)

【0108】本成分として、具体的には下記一般式 A I

-1~14 及び A I I -1~10 で示される化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0109】

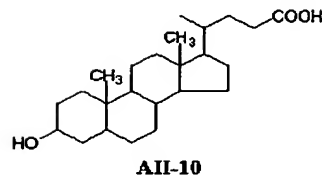
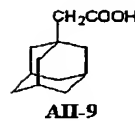
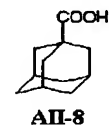
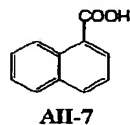
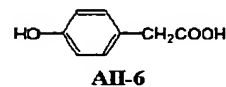
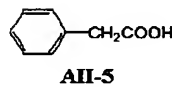
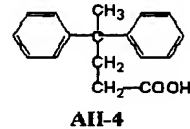
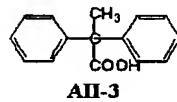
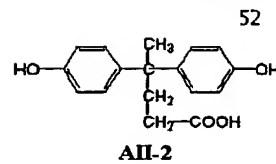
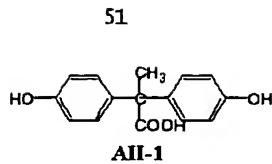
【化34】



(R' 'は水素原子又はCH₂COOH基を示し、各化合物においてR' 'の10~100モル%はCH₂COOH基である。α、κは上記と同様の意味を示す。)

【0110】

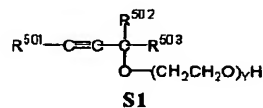
【化35】



【0111】なお、上記分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0112】上記分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物の添加量は、ベース樹脂100部に対して0～5部、好ましくは0.1～5部、より好ましくは0.1～3部、更に好ましくは0.1～2部である。5部より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

*



(式中、 R^{501} 、 R^{502} 、 R^{503} 、 R^{504} 、 R^{505} はそれぞれ水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、X、Yは0又は正数を示し、下記値を満足する。 $0 \leq X \leq 30$ 、 $0 \leq Y \leq 30$ 、 $0 \leq X+Y \leq 40$ である。)

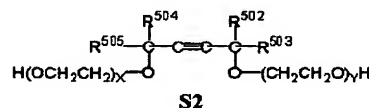
【0116】アセチレンアルコール誘導体として好ましくは、サーフィノール61、サーフィノール82、サーフィノール104、サーフィノール104E、サーフィノール104H、サーフィノール104A、サーフィノールTG、サーフィノールPC、サーフィノール44

30 * 【0113】更に、本発明のレジスト材料には、添加剤としてアセチレンアルコール誘導体を配合することができる。これにより保存安定性を向上させることができる。

【0114】アセチレンアルコール誘導体としては、下記一般式(S1)、(S2)で示されるものを好適に使用することができる。

【0115】

【化36】



0、サーフィノール465、サーフィノール485 (Air Products and Chemicals Inc. 製)、サーフィノールE1004 (日信化学工業(株) 製) 等が挙げられる。

【0117】上記アセチレンアルコール誘導体の添加量は、レジスト組成物100重量%中0.01～2重量%、より好ましくは0.02～1重量%である。0.01重量%より少ないと塗布性及び保存安定性の改善効果が十分に得られない場合があり、2重量%より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

【0118】本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0119】ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミノオキサド、パーフルオロアルキルEO付加物、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」（いずれも住友スリーエム（株）製）、サーフロン「S-141」、「S-145」（いずれも旭硝子（株）製）、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」（いずれもダイキン工業（株）製）、メガファック「F-8151」（大日本インキ工業（株）製）、「X-70-092」、「X-70-093」（いずれも信越化学工業（株）製）等挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」（住友スリーエム（株）製）、「X-70-093」（信越化学工業（株）製）が挙げられる。

【0120】本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウエハー等の基板上にスピンコーティング等の手法で膜厚が0.2～2.0μmとなるように塗布し、これをホットプレート上で60～150℃、1～10分間、好ましくは80～130℃、1～5分間プリバークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上加ざし、遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1～200mJ/cm²程度、好ましくは5～100mJ/cm²程度となるように照射した後、ホットプレート上で60～150℃、1～5分間、好ましくは80～130℃、1～3分間ポストエクスポージャバーク（PEB）する。更に、0.1～5%、好ましくは2～3%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）等のアルカリ水溶液の現像液を用い、0.1～3分間、好ましくは0.5～2分間、浸漬（dip）法、バドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも248～193nm

の遠紫外線又はエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【0121】

【発明の効果】本発明の高分子化合物をベース樹脂としたレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、感度、解像性、エッチング耐性に優れているため、電子線や遠紫外線による微細加工に有用である。特にArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいため、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成することができるという特徴を有する。

【0122】

【実施例】以下、合成例及び実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【合成例】本発明の高分子化合物を、以下に示す処方で合成した。

【合成例1】Polymer 1の合成

26.7gの2-ノルボルネン-5-スビロ-3'-(2', 5'-ジオキソオキソラン)（シクロペンタジエンと無水イタコン酸のDiels-Alder反応にて合成）、91.0gの5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-エチル-2-ノルボルニル、49.0gの無水マレイン酸及び71.4gの1,4-ジオキサンを混合した。この反応混合物を60℃まで加熱し、7.4gの2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）を加え、60℃を保ちながら15時間攪拌した。室温まで冷却した後、500mlのアセトンに溶解し、10Lのイソプロピルアルコールに激しく攪拌しながら滴下した。生じた固形物を濾過して取り、40℃で15時間真空乾燥したところ、下記式Polymer 1で示される白色粉末固体状の高分子化合物が得られた。収量は83.9g、収率は50.3%であった。なお、Mwは、ポリスチレン換算でのGPCを用いて測定した重量平均分子量を表す。

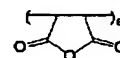
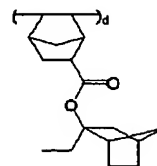
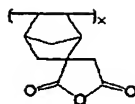
【0123】【合成例2～16】Polymer 2～16の合成

上記と同様にして、又は公知の処方で、Polymer 2～16を合成した。

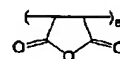
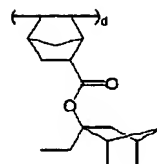
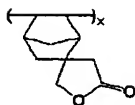
【0124】

【化37】

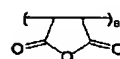
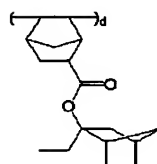
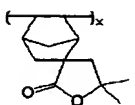
(Polymer 1)
($x=0.15$, $d=0.35$, $e=0.50$, $Mw=8,100$)



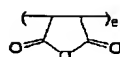
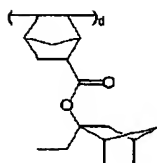
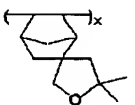
(Polymer 2)
($x=0.15$, $d=0.35$, $e=0.50$, $Mw=7,500$)



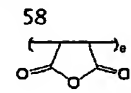
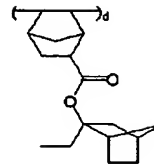
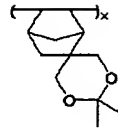
(Polymer 3)
($x=0.15$, $d=0.35$, $e=0.50$, $Mw=7,800$)



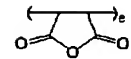
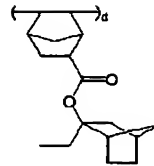
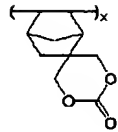
(Polymer 4)
($x=0.15$, $d=0.35$, $e=0.50$, $Mw=8,800$)



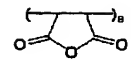
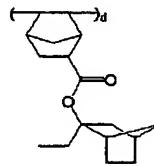
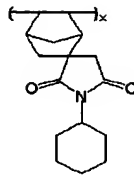
(Polymer 5)
($x=0.15$, $d=0.35$, $e=0.50$, $Mw=8,300$)



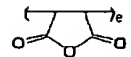
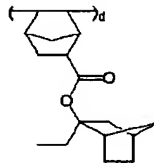
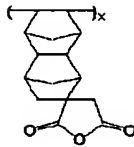
(Polymer 6)
($x=0.15$, $d=0.35$, $e=0.50$, $Mw=7,100$)



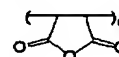
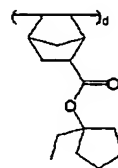
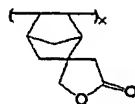
(Polymer 7)
($x=0.15$, $d=0.35$, $e=0.50$, $Mw=7,700$)



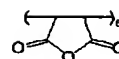
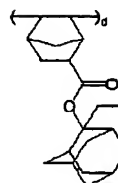
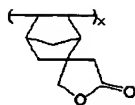
(Polymer 8)
($x=0.15$, $d=0.35$, $e=0.50$, $Mw=8,000$)



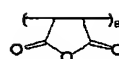
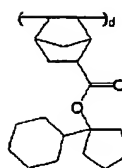
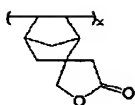
(Polymer 9)
($x=0.15$, $d=0.35$, $e=0.50$, $Mw=7,200$)



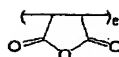
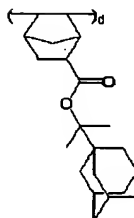
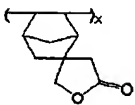
(Polymer 10)
($x=0.15$, $d=0.35$, $e=0.50$, $Mw=7,500$)



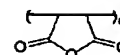
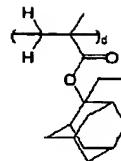
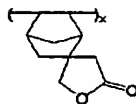
(Polymer 11)
($x=0.15$, $d=0.35$, $e=0.50$, $Mw=7,900$)



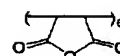
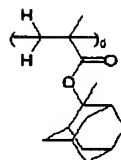
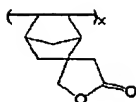
(Polymer 12)
($x=0.15$, $d=0.35$, $e=0.50$, $Mw=9,100$)



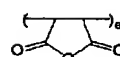
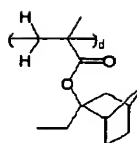
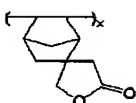
(Polymer 13)
($x=0.25$, $d=0.50$, $e=0.25$, $M_w=9,200$)



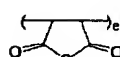
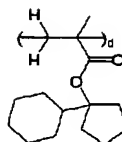
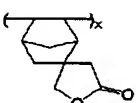
(Polymer 14)
($x=0.25$, $d=0.50$, $e=0.25$, $M_w=9,900$)



(Polymer 15)
($x=0.25$, $d=0.50$, $e=0.25$, $M_w=10,100$)



(Polymer 16)
($x=0.25$, $d=0.50$, $e=0.25$, $M_w=10,500$)



【0128】〔実施例〕本発明の高分子化合物について、ベース樹脂としてレジスト材料に配合した際の解像性の評価を行った。

〔実施例1～25及び比較例1～4〕上記式で示されるポリマー(Polymer 1～16)及び比較として下記式で示されるポリマー(Polymer 17～20)をベース樹脂とし、下記式で示される酸発生剤(PAG 1、2)、下記式で示される溶解制御剤(DRR 1～

4)、塩基性化合物、下記式で示される分子内に $\equiv C-COOH$ で示される基を有する化合物(ACC 1、2)及び溶剤を、表1に示す組成で混合した。次にそれらをテフロン(登録商標)製フィルター(孔径 $0.2\mu m$)で濾過し、レジスト材料とした。

【0129】

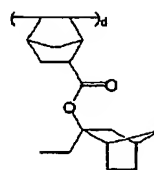
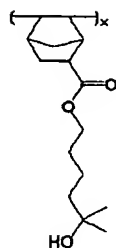
【化41】

(33)

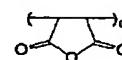
特開2002-338633

63

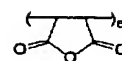
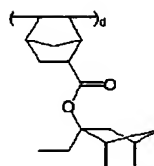
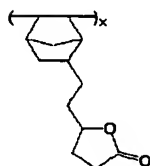
(Polymer 17)
(a=0.15, d=0.35, e=0.50, Mw=8,500)



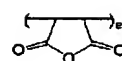
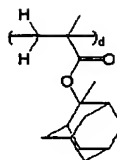
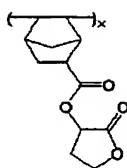
64



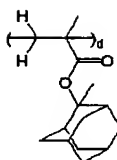
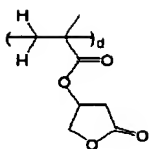
(Polymer 18)
(b=0.15, d=0.35, e=0.50, Mw=8,900)



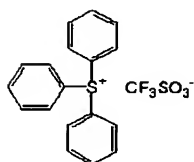
(Polymer 19)
(b=0.25, d=0.50, e=0.25, Mw=10,100)



(Polymer 20)
(b=0.50, d=0.50, Mw=12,500)

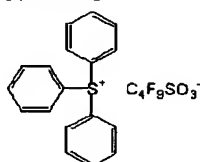


【0130】



(PAG 1)

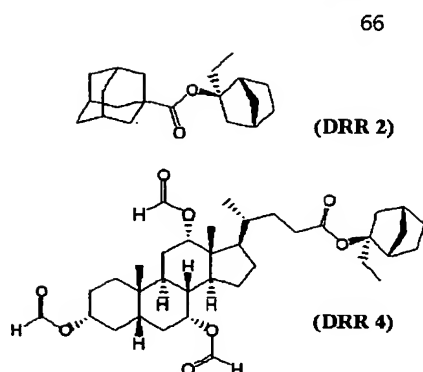
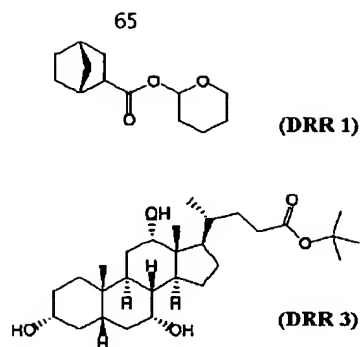
* * 【化42】



(PAG 2)

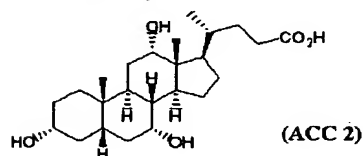
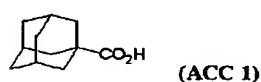
【0131】

【化43】



【0132】

* * 【化44】



【0133】レジスト液を反射防止膜（日産化学社製A RC25、77nm）を塗布したシリコンウエハー上へ回転塗布し、130℃、90秒間の熱処理を施して、厚さ375nmのレジスト膜を形成した。これをArFエキシマレーザーステッパ（ニコン社製、NA=0.55）を用いて露光し、110℃、90秒間の熱処理を施した後、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて60秒間パドル現像を行い、1:1のラインアンドスペースパターンを形成した。現像済ウエハーを切断したものを断面SEM（走査型電子顕微鏡）で観察し、0.25μmのラインアンドスペースを1:1で解像する露光量（最適露光量=E_{o p}、mJ/cm²）における分離しているラインアンドスペースの最小線幅（μm）を評価レジストの解像度とした。また、その際のパターンの形状を矩形、頭丸、T-トップ、順テーパー、逆テーパーのいずれかに分類することとした。また、疎密依存性の評価として、0.18μmのラインアンドスペースを1:1で解像する露光量にお

ける0.18μmの孤立線の実際の線幅（nm）を測定した。

【0134】実施例の各レジストの組成及び評価結果を表1に示す。また、比較例の各レジストの組成及び評価結果を表2に示す。なお、表1及び表2において、溶剤及び塩基性化合物は下記の通りである。また、溶剤はすべてFC-430（住友スリーエム（株）製）を0.01重量%含むものを用いた。

PGMEA：プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

CyHO：シクロヘキサノン

TEA：トリエタノールアミン

TMMEA：トリスメトキシメトキシエチルアミン

TMEMEA：トリスメトキシエトキシメトキシエチルアミン

【0135】

【表1】

実施例	樹脂 (重量部)	酸発生剤 (重量部)	溶解制御剤 (重量部)	塩基性化合物 (重量部)	溶剤 (重量部)	最適露光量 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	形状	疎密依存性 (nm)
1	Polymer 1 (80)	PAG 1 (1)	—	TEA (0.063)	PGMEA (480)	17.0	0.18	矩形	171
2	Polymer 2 (80)	PAG 1 (1)	—	TEA (0.063)	PGMEA (480)	16.0	0.18	矩形	169
3	Polymer 3 (80)	PAG 1 (1)	—	TEA (0.063)	PGMEA (480)	16.0	0.18	矩形	167
4	Polymer 4 (80)	PAG 1 (1)	—	TEA (0.063)	PGMEA (480)	17.0	0.18	矩形	166
5	Polymer 5 (80)	PAG 1 (1)	—	TEA (0.063)	PGMEA (480)	16.0	0.18	矩形	168
6	Polymer 6 (80)	PAG 1 (1)	—	TEA (0.063)	PGMEA (480)	17.0	0.18	矩形	170
7	Polymer 7 (80)	PAG 1 (1)	—	TEA (0.063)	PGMEA (480)	20.0	0.22	テープ	169
8	Polymer 8 (80)	PAG 1 (1)	—	TEA (0.063)	PGMEA (480)	16.0	0.18	矩形	168
9	Polymer 9 (80)	PAG 1 (1)	—	TEA (0.063)	PGMEA (480)	18.0	0.19	矩形	171
10	Polymer 10 (80)	PAG 1 (1)	—	TEA (0.063)	PGMEA (480)	19.0	0.19	矩形	172
11	Polymer 11 (80)	PAG 1 (1)	—	TEA (0.063)	PGMEA (480)	15.0	0.17	矩形	166
12	Polymer 12 (80)	PAG 1 (1)	—	TEA (0.063)	PGMEA (480)	16.0	0.17	矩形	165
13	Polymer 13 (80)	PAG 1 (1)	—	TEA (0.063)	CyH0 (560)	20.0	0.17	矩形	164
14	Polymer 14 (80)	PAG 1 (1)	—	TEA (0.063)	CyH0 (560)	25.0	0.19	若干テープ	171
15	Polymer 15 (80)	PAG 1 (1)	—	TEA (0.063)	CyH0 (560)	18.0	0.17	矩形	165
16	Polymer 16 (80)	PAG 1 (1)	—	TEA (0.063)	CyH0 (560)	17.0	0.17	矩形	163
17	Polymer 11 (80)	PAG 2 (1)	—	TEA (0.063)	PGMEA (480)	16.0	0.17	矩形	170
18	Polymer 11 (80)	PAG 2 (1)	—	TMMEA (0.118)	PGMEA (480)	16.0	0.17	矩形	170
19	Polymer 11 (80)	PAG 2 (1)	—	TMMEA (0.173)	PGMEA (480)	17.0	0.16	矩形	169
20	Polymer 2 (70)	PAG 2 (1)	DRR 1 (10)	TEA (0.063)	PGMEA (480)	15.0	0.18	若干頭丸	170
21	Polymer 2 (70)	PAG 2 (1)	DRR 2 (10)	TEA (0.063)	PGMEA (480)	15.0	0.18	矩形	171
22	Polymer 2 (70)	PAG 2 (1)	DRR 3 (10)	TEA (0.063)	PGMEA (480)	20.0	0.19	矩形	173
23	Polymer 2 (70)	PAG 2 (1)	DRR 4 (10)	TEA (0.063)	PGMEA (480)	16.0	0.17	矩形	169
24	Polymer 2 (80)	PAG 2 (1)	ACC 1 (4)	TEA (0.063)	PGMEA (480)	16.0	0.18	若干頭丸	172
25	Polymer 2 (80)	PAG 2 (1)	ACC 2 (4)	TEA (0.063)	PGMEA (480)	19.0	0.19	矩形	175

比較例	樹脂 (重量部)	酸発生剤 (重量部)	溶剤制御剤 (重量部)	塩基性化合物 (重量部)	溶剤 (重量部)	最適露光量 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	形状	疎密依存性 (nm)
1	Polymer 17 (80)	PAG 1 (1)	-	TEA (0.063)	PGMEA (480)	15.0	0.19	矩形	152
2	Polymer 18 (80)	PAG 1 (1)	-	TEA (0.063)	PGMEA (480)	16.0	0.19	矩形	158
3	Polymer 19 (80)	PAG 1 (1)	-	TEA (0.063)	PGMEA (480)	18.0	0.20	若干テーパー	160
4	Polymer 20 (80)	PAG 1 (1)	-	TEA (0.063)	PGMEA (480)	17.0	0.20	若干テーパー	155

【0137】表1及び表2の結果より、本発明のレジスト材料が、ArFエキシマレーザー露光において、高感度、高解像性及び疎密依存性が小さいことが確認された。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA09 AA13 AA14 AB16
AC04 AC08 AD03 BE00 BE10
BG00 CB08 CB10 CB41 CB43
CB55 CB56 FA17
4J100 AK32Q AL08P AL39P AL46P
AL56P AM43Q AM45Q AM47Q
AR09R AR11R BA02P BA03P
BA04P BA05P BA06P BA11P
BA11R BA15P BA20P BA29P
BA30P BA40P BA52P BA53P
BA55P BA72P BB01P BB03P
BB07P BC03Q BC04P BC04Q
BC04R BC08P BC09P BC09Q
BC22P BC43P BC48P BC49P
BC53R BC58P BC58R BC65R
CA05 DA01 JA38